

361. Kurt Alder: Über die Konstitution des α -Terpinens, Bemerkungen zu der Arbeit von O. Diels, W. Koch und H. J. Frost: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen. XXIX. Mitteilung: α -Terpinen.¹⁾

(Eingegangen am 20. August 1938.)

In ihrer Mitteilung über das α -Terpinen haben O. Diels, W. Koch und H. J. Frost¹⁾ kürzlich über Versuche berichtet, die s. Zt. von O. Wallach für den Kohlenwasserstoff aufgestellte Strukturformel (I) mit Hilfe der Dien-Synthese nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke studierten die genannten Autoren einige Abwandlungen des Adduktes von α -Terpinen und Maleinsäureanhydrid, mit dem Ziel, die Konstitution des Adduktes und damit auch die Struktur des Terpens selbst festzulegen. Die mit dem Addukt ausgeführten Operationen²⁾ machen es zwar wahrscheinlich, daß die Addition eine normale Diensynthese vorstellt, einen exakten Schluß auf die Konstitution des α -Terpinens lassen sie indessen nicht zu. Sie bieten, wie Diels, Koch und Frost hervorheben, lediglich „keinen Anlaß, die Strukturformel des α -Terpinens zu ändern“.

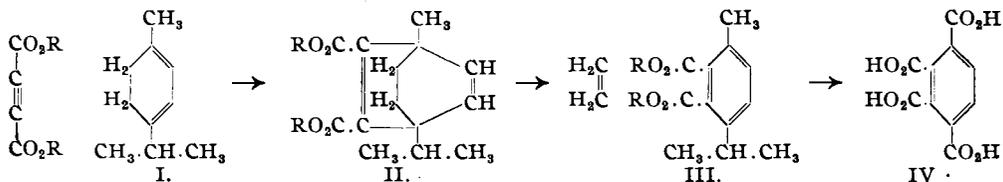
Diese Darstellung könnte den Eindruck erwecken, die Konstitution des α -Terpinens und das Verhalten des Terpens bei Diensynthesen sei noch zweifelhaft. Demgegenüber muß ich darauf hinweisen, daß die letzten Unsicherheiten in der Konstitution des Kohlenwasserstoffes bereits vor geraumer Zeit in einer Arbeit von Alder und Rickert³⁾ beseitigt wurden und die Formulierung I von Wallach endgültig festgelegt werden konnte. Auch wir haben zu diesem Zwecke eine Diensynthese des Terpens, und zwar diejenige mit Acetylendicarbonsäureester studiert. Das Additionsprodukt II zerfällt unter den Bedingungen der Addition sehr glatt in Äthylen und 3-Isopropyl-6-methyl-phthalsäure (III). Die Konstitution

¹⁾ B. 71, 1163 [1938]. O. Diels hat in der Fortsetzung der alten Arbeitsreihe „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe“ zwar die laufende Numerierung beibehalten, jedoch den Sammeltitle geändert und als neuen Title den gleichen gewählt, unter dem ich bereits seit längerer Zeit publiziere. Im Interesse einer größeren Klarheit hätte ich die Wahl eines Titels begrüßt, der jede Verwechslung mit meinen eigenen gleichnamigen Untersuchungen ausschließt.

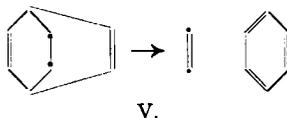
²⁾ Diese Abwandlungen stellen in ihren Hauptpunkten (Bildung von *cis*- und *trans*-Lacton, Br-Lacton, Dilacton) eine vollständige Parallele dar zu den Umsetzungen, die nach den Untersuchungen von Alder und Stein für normal konstituierte Maleinsäure-Dienaddukte charakteristisch sind. Diese Analogie kündigt sich selbst dort an, wo noch Abweichungen vorzuliegen scheinen. So beschreiben Diels, Koch und Frost als Oxydationsprodukt eine Oxy-keto-dicarbonsäure (Formel XV, S. 1166), die durch ein Anhydrid charakterisiert wird. Da dieses Anhydrid nach den Angaben von Diels, Koch u. Frost nicht durch Wasserabspaltung aus der freien Säure gewonnen wird, sondern in ihren Mutterlaugen anfällt, dürfte es sich wohl kaum um das Anhydrid der Oxy-keto-dicarbonsäure, sondern um den Typus des s. Zt. von Alder u. Schneider (A. 524, 189 [1936]) aufgefundenen und in seiner Natur erkannten „neutralen O₅-Körpers“ handeln. Für diese Interpretation sprechen nicht allein die Art seiner Darstellung und Isolierung, sondern auch seine Eigenschaften (Indifferenz gegen Diazomethan) und seine analytische Zusammensetzung.

³⁾ B. 70, 1364 [1937].

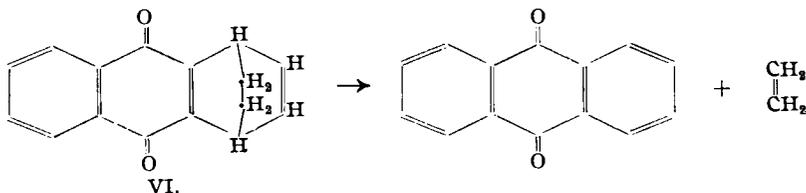
dieser noch unbekanntten Säure konnte durch ihren Abbau zur Mellophan- oder Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (IV) sichergestellt werden:



Wenn diese Beweisführung noch einer Bestätigung bedürfe, so ließe sich keine bessere finden als die Feststellung, daß die beim α -Terpinen angewandte Methode nur den Spezialfall einer allgemeinen Reaktion vorstellt, die für die Derivate des Bicyclo-[2.2.2]-octadiens (V) charakteristisch ist und darauf beruht, daß diese sich in der Hitze unter Abspaltung von Äthylen „aromatisieren“:



Dieses Zerfallschema ist erstmalig von Alder und Stein⁴⁾ am Beispiel des Dehydro-cyclohexadien- α -naphthochinons (VI) aufgefunden und bald



darauf auch auf andere Fälle, insbesondere auf das Dehydro- α -phellandrenchinon übertragen worden.

Die Anwendung der Methode in dieser ursprünglichen Form auf das α -Terpinen scheiterte an dem wenig befriedigenden Verlauf der Addition des Terpens an das Chinon. Erst die vereinfachte Ausführungsform des Verfahrens, die neuerdings Alder und Rickert⁵⁾ in dem Erhitzen der Cyclohexadiene mit Acetylendicarbonsäureester gefunden und auch an einer Reihe von Beispielen erprobt haben, ermöglichte die Anwendung auf den Fall des α -Terpinens und hat zu den oben dargestellten Ergebnissen geführt.

⁴⁾ B. **62**, 2343 [1929].

⁵⁾ A. **524**, 181 [1936]; B. **70**, 1354, 1364 [1937].